

L14 ANSWER 2 OF 14 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

AN 1993:602987 CAPLUS

DN 119:202987

TI Preparation of lower aliphatic alcohol mixtures from synthesis gas

IN Kotowski, Włodzimierz; Gorski, Ryszard; Klimiec, Jacek

PA Instytut Ciekłej Syntezy Organicznej "Blachownia", Pol.

SO Pol., 8 pp. Abstracted and indexed from the unexamined application.

CODEN: POXXA7

DT Patent

LA Polish

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	PL 157499	B1	19920630	PL 1988-271272	19880316
PRAI	PL 1988-271272		19880316		

AB A process is provided for preparation of mixts. of aliphatic C1-4 alcoh., with MeOH

and isobutanol predominating, from a mixture of CO, H₂, and CO₂ (synthesis gas) by contact with a catalyst Cu_xZr_yMn_zAl_v (x, y, z, v = mol fraction; x = 0.377-0.566, y = 0.243-0.446, z = 0.204-0.422, v = 0.010-0.169; A = alkali metal, preferably K) prepared from the corresponding metal oxides: 30-45 weight% CuO, 12-55 weight% ZrO₂, 14.5-25

weight%

MnO and 0.5-8.0 weight% alkali metal oxide. The catalyst is reduced directly by synthesis gas at pressures up to 5 MPa at 160-280°, whereas the process to prepare aliphatic alcoh. is carried out at 250-400° under 10-30 MPa pressure and 5000-20000 h⁻¹ syn gas loading.

BEST AVAILABLE COPY

受信時刻 10月26日 6時11分

RZECZPOSPOLITA
POLSKAUrząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑩ PL ⑪ 157499

⑬ B1

⑳ Numer ogłoszenia: 271272

⑤ IntCl⁶:
C07C 29/154
C07C 31/02

㉑ Data ogłoszenia: 16.03.1988

⑥4

Sposób wytwarzania mieszaniny niższych alkoholi alifatycznych z gazu syntezowego

④3

Zgłoszenie ogłoszono:
18.09.1989 BUP 19/89

④5

O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.06.1992 WUP 06/92

⑦3

Uprawniony z patentu:
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
"Blachownia", Kędzierzyn-Koźle, PL

⑦2

Twórcy wynalazku:
Włodzimierz Kotowski, Kędzierzyn-Koźle, PL
Ryszard Górski, Katowice, PL
Jacek Klimiec, Kędzierzyn-Koźle, PL

⑤7

1. Sposób wytwarzania mieszaniny niższych alkoholi alifatycznej z gazu syntezowego, w obecności katalizatora zawierającego miedź, mangan i metal alkaliczny, znamienny tym, że tlenek węgla, wodór i dwutlenek węgla, będące składnikami gazu syntezowego kontaktuje się z katalizatorem o składzie $Cu_xZr_yMn_zA_v$, gdzie A oznacza metal alkaliczny, x, y, z, v oznaczają udziały molowe poszczególnych metali, przy czym $x = 0,377-0,566$, $y = 0,243-0,446$, $z = 0,204-0,422$, $v = 0,010-0,169$, co w przeliczeniu na tlenki metali wynosi odpowiednio 40% wagowych, 30-45 CuO, 32-55 ZrO₂, 14,5-25 MnO i 0,5-8,0 tlenku metalu alkalicznego, przy czym użyty w procesie katalizator poddaje się uprzednio redukcji gazem syntezowym pod ciśnieniem do 5 MPa, w temperaturze 160-280°C, a proces wytwarzania alkoholi alifatycznych prowadzi się w temperaturze 250-400°C i pod ciśnieniem 10-30 MPa i przy obciążeniu objętościowym gazem syntezowym katalizatora wynoszącym 5000-20000 godz.⁻¹.

PL 157499 B1

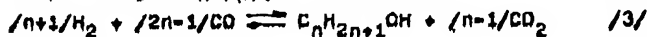
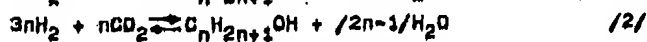
**SPÓSOB WYTWARZANIA MIESZANINY NIŻSZYCH ALKOHOLI
ALIFATYCZNYCH Z GAZU SYNTETZOWEGO**

Z a s t r z e s z e n i e p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania mieszaniny niższych alkoholi alifatycznych z gazu syntezowego, w obecności katalizatora zawierającego miedź, mangan i metal alkaliczny, z n a m i a n n y t y m, że tlenek węgla, wodór i dwutlenek węgla, będące składnikami gazu syntezowego, kontaktuje się z katalizatorem o składzie $Cu_x Zr_y Mn_z A_v$, gdzie A oznacza metal alkaliczny x, y, z, v, oznaczają udziały molowe poszczególnych metali, przy czym $x = 0,377 - 0,586$, $y = 0,243 - 0,446$, $z = 0,204 - 0,422$, $v = 0,010 - 0,169$, co w przeliczeniu na tlenki metali wynosi odpowiednio 40% wagowych, 30-45 CuO, 32-55 ZrO₂, 14,5 - 25 MnO i 0,5-8,0 tlenku metalu alkalicznego, przy czym użyty w procesie katalizator poddaje się uprzednio redukcji gazem syntezowym pod ciśnieniem do 5 MPa, w temperaturze 160 - 280°C, a proces wytwarzania alkoholi alifatycznych prowadzi się w temperaturze 250 - 400°C i pod ciśnieniem 10-30 MPa i przy obciążeniu objętościowym gazem syntezowym katalizatora wynoszącym 5000 - 20000 godz⁻¹.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i a n n y t y m, że stosuje się katalizator zawierający potas jako metal alkaliczny.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszaniny alkoholi, zawierających jeden do czterech atomów węgla w cząsteczce z przerwą metanolu i izobutanolu z gazu syntezowego, zawierającego tlenek węgla, wodór i dwutlenek węgla, w obecności katalizatora miedziowo-cykonowo-manganowego z dodatkiem metalu alkalicznego. Reakcja przebiega według następujących równań:



Proces wytwarzania mieszaniny alkoholi z gazu syntezowego znany jest od wielu lat. W latach 1920 - 1940 w Niemczech opatentowano sposoby otrzymywania alkoholi, głównie z zastosowaniem alkalizowanych katalizatorów żelazowych - niemieckie opisy patentowe nr nr 411 218 i 510 302. W obecności tego typu katalizatorów uzyskiwano mieszaninę zawierającą obok alkoholi, zawierających od jednego do dziewięciu atomów węgla inne związki tlenowe, wodę i węglowodory, co stwarzało szereg trudności technicznych związanych z ich rozdzieleniem. Stosowano również alkalizowane katalizatory chromowo-cynkowe jak to opisano w opisie patentowych niemieckich nr nr 644 665, 665 309 i brytyjskim nr 323 240, otrzymując mieszaninę alkoholi zawierających od jednego do sześciu atomów węgla w cząsteczce pod ciśnieniem 29 MPa w temperaturze 400°C. W niemieckich opisach patentowych nr 528 557 i 625 757 przedstawiono proces wytwarzania alkoholi alifatycznych, gdzie zastosowano alkalizowane katalizatory miedziowo-wolframowe.

W polskim opisie patentowym nr 107 649 podano, że przy ciśnieniu 2,0 - 25,0 MPa w temperaturze 150 - 400°C i zastosowaniu katalizatora zawierającego miedź, kobalt i metal, którym może być Cr, Fe, V lub Mn oraz w obecności metalu alkalicznego, korzystnie litu, sodu, potasu, otrzymuje się z wydajnością powyżej 100 kg etanolu z 1 m³ katalizatora w ciągu godziny. Zgodnie z polskim opisem patentowym nr 130 235 mieszaninę alkoholi od metanolu do

157 490

3

heksanolu otrzymywano w temperaturze 160 - 240°C pod ciśnieniem 5 - 16 MPa, stosując katalizator zawierający miedź, cynk, glin, mangan i metal alkaliczny. Natomiast zgodnie z polskimi opisami patentowymi nr nr 135 730 i 145 849 w procesie wytwarzania alkoholi, zawierających od pięciu atomów węgla w cząsteczce, stosowano katalizatory alkalizowane Cu-Zn-Zn₃V₂O₈ z dodatkami Al₂O₃ lub Mn₂O₃. Z 1 m³ katalizatora otrzymywano do 200 kg mieszaniny such alkoholi.

Istota wynalazku polega na tym, że tlenek węgla, dwutlenek węgla i wodor, wchodzący w skład gazu syntezowego, kontaktuje się w temperaturze 250 - 400°C i pod ciśnieniem 10 - 30 MPa z katalizatorem o następującym składzie: Cu_x Zr_y Mn_zA_v, gdzie A - metal alkaliczny, x, y, z, v - udziały molowe metali; x = 0,377 - 0,565, y = 0,243 - 0,445, z = 0,204 - 0,422, v = 0,010 - 0,165.

W przeliczeniu na tlenki metali wchodzących w skład katalizatora udziały wagowe przedstawiają się następująco: 30 - 45% wagowych CuO, 32 - 55% wagowych ZrO₂, 14,5 - 25% wagowych MnO i 0,5 - 5% wagowych tlenku metalu alkalicznego, korzystnie K₂O. Katalizator poddaje się uprzednio redukcji gazem syntezowym pod ciśnieniem do 5 MPa w temperaturze 160-280°C.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala na otrzymanie mieszaniny alkoholi alifatycznych o zawartości jednego do czterech atomów węgla w cząsteczce, z wysoką selektywnością. Mieszanina poesyntezowa zawiera tylko kilka procent wody. Reakcja przebiega według równań 1 - 4, przy czym wytworzona w reakcji woda powoduje przereagowanie CO do CO₂, zgodnie z reakcją 4. Pozwala to na zwiększenie ilości otrzymywanych alkoholi alifatycznych z jednostki katalizatora rzędu 500 - 1480 kg z 1 m³ katalizatora w ciągu godziny. Natomiast w gazie wylotowym praktycznie nie stwierdza się obecności węglowodorów.

P r z y k ł a d I. Katalizator A. Do reaktora ciśnieniowego o średnicy wewnętrznej 16 mm, zaopatrzonego w zewnętrzny elektryczny blok grzewczy, załadowano 100 cm³ katalizatora o składzie 30% wagowych CuO, 32% wagowych ZrO₂, 30% wagowych MnO i 5% K₂O, co odpowiada udziałom molowym poszczególnych metali wchodzących w skład katalizatora: Cu_{0,377}, Zr_{0,280}, Mn_{0,422}, K_{0,165}. Następnie reaktor przedmuchano azotem i rozpoczęto redukcję katalizatora gazem syntezowym o składzie: 5,0% objętościowych CO₂, 22,0% objętościowych CO, 69,5% objętościowych H₂, 1,0% objętościowych CH₄ i 2,5% objętościowych N₂, sposobem podanym poniżej. W ciągu 12 godzin przy przepływie gazu syntezowego 500 NI/godz. przy ciśnieniu 1,0 MPa podwyższono temperaturę do 180°C z szybkością 15-20°/godzinę, a następnie do 280°C z szybkością 10°/godzinę. Po osiągnięciu temperatury 280°C podwyższono ciśnienie do 5,0 MPa z szybkością 0,5 MPa/godzinę. Redukcję katalizatora prowadzono w osiągniętych parametrach przez 10 godzin. Syntezę alkoholi alifatycznych o cząsteczce zawierającej jeden do czterech atomów węgla z tlenku węgla, wodoru i dwutlenku węgla prowadzono w następujący sposób. Do reaktora w sposób ciągły wprowadzono gaz syntezowy zawierający H₂ i CO o stosunku molowym 1:1 oraz 0,5% objętościowych CO₂ i 20% objętościowych azotu. W reaktorze utrzymywano założoną temperaturę, ciśnienie procesu oraz obciążenie objętościowe gazem katalizatora. Gaz po reakcji kierowano do chłodnicy wodnej, następnie do separatora, gdzie oddzielano produkty ciekłe i gazowe. Produkty ciekłe poddano analizie chromatograficznej. Wydajność poszczególnych alkoholi alifatycznych i wody uzyskanych z 1 m³ katalizatora w ciągu godziny syntezy przedstawiono w tabeli 1.

P r z y k ł a d II. Katalizator B. Do reaktora analogicznego, jak w przykładzie I załadowano 100 cm³ katalizatora, składającego się z 30% wagowych CuO, 55% wagowych ZrO₂, 14,5% wagowych MnO i 0,5% wagowych K₂O, co odpowiada udziałowi molowemu metali Cu_{0,377}, Zr_{0,445}, Mn_{0,204}, K_{0,010}. Następnie katalizator zredukowano analogicznie jak w przykładzie I, a następnie prowadzono proces katalizacyjnej syntezy alkoholi według sposobu podanego w przykładzie I, stosując gaz syntezowy zawierający CO i H₂ w stosunku molowym CO/H₂ = 1/1 oraz 5% objętościowych CO₂ i 10% objętościowych azotu. Parametry procesu oraz wydajności poszczególnych alkoholi alifatycznych i wody podano w tabeli 1.

P r z y k ł a d III. Katalizator C. Do reaktora analogicznego jak w przykładzie I załadowano 100 cm³ katalizatora, zawierającego 45% wagowych CuO, 30% wagowych ZrO₂, 22%

187 400

wagowych MnO i 3% wagowych K_2O , co odpowiada udziałowi molowemu poszczególnych metali $\text{CuO}, 868; \text{ZrO}, 243; \text{MnO}, 310; \text{K}_2\text{O}, 054$. Następnie katalizator zredukowano analogicznie jak w przykładzie I, a następnie prowadzono proces syntezy alkoholi, stosując gaz syntezowy zawierający CO i H_2 w stosunku molowym 1:1 oraz 5% objętościowych CO_2 i 15% objętościowych azotu. Parametry procesu oraz wydajność poszczególnych alkoholi podano w tabeli 1.

P r z y k ł a d IV. Katalizator D. Do reaktora analogicznego jak w przykładzie I załadowano 100 cm^3 katalizatora zawierającego 30% wagowych CuO , 40% wagowych ZrO_2 , 25% wagowych MnO i 5% wagowych K_2O , co odpowiada udziałowi molowemu poszczególnych metali $\text{CuO}, 377; \text{ZrO}, 328; \text{MnO}, 382; \text{K}_2\text{O}, 108$. Następnie katalizator zredukowano analogicznie jak w przykładzie I i prowadzono proces syntezy alkoholi, stosując gaz syntezowy zawierający CO i H_2 w stosunku molowym 1:1 oraz 10% objętościowych CO_2 i 10% objętościowych azotu. Parametry procesu oraz uzyskana wydajność podano w tabeli 1.

T a b e l a 1

Parametry syntezy alkoholi zawierających 114 atomów węgla w cząsteczce z gazu syntezowego.

Katalizator	Ciężnienie MPa	temperatura °C	obciążenie objętościowe $\text{Nm}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	Wydajności poszczególnych alkoholi w kg z m^3 katalizatora na godzinę					
				metanol	etanol	n-propanol	izobutanol	woda	Alkoholi $\text{C}_1 - \text{C}_4$
A	10	250	8000	300	50	30	120	180	500
	25	320	15000	550	95	80	360	90	1025
B	25	350	10000	480	90	70	280	80	930
	15	320	15000	400	80	60	140	160	850
C	22	350	20000	780	120	100	450	60	1480
	30	400	20000	600	100	80	200	100	960
D	22	380	18000	650	100	85	300	180	1135
	30	300	20000	480	80	90	150	90	810

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.